

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072671 A2

- (51) 国際特許分類: C08J
内 Yamaguchi (JP). 吉田 敬宏 (YOSHIDA, Takahiro) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡水口町 泉 1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02320
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 12 日 (12.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-072354 2001 年 3 月 14 日 (14.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2-4-4 Osaka (JP). 徳山積水工業株式会社 (TOKUYAMA SEKISUI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2-4-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村 貴宏 (OHMURA, Takahiro) [JP/JP]; 〒746-0006 山口県 新南陽市 開成町 4 5 6 0 積水化学工業株式会社内 Yamaguchi (JP). 中田 泰詩 (NAKATA, Yasushi) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2-4-4 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 川口 泰広 (KAWAGUCHI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒746-0006 山口県 新南陽市 開成町 4 5 6 0 徳山積水工業株式会社
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HOLLOW POLYMER PARTICLES, METHOD FOR PREPARING HOLLOW POLYMER PARTICLES, POROUS CERAMIC FILTER, AND METHOD FOR PREPARING POROUS CERAMIC FILTER

(54) 発明の名称: 中空ポリマー粒子、中空ポリマー粒子の製造方法、多孔質セラミックフィルタおよび多孔質セラミックフィルタの製造方法

(57) Abstract: Hollow polymer particles which have an average particle diameter of 15 μm to 500 μm and a 10 % compression strength of 1.5 MPa or more, and have each an interior hollow portion; and a porous ceramic filter which is prepared by providing a mixture comprising a ceramic composition and, dispersed therein, the hollow polymer particles, forming the mixture, and firing the formed product.

(57) 要約:

平均粒径が 15 μm 以上 500 μm 以下、10 % 圧縮強度が 1.5 MPa 以上で、内部に中空部を有する中空ポリマー粒子を得るとともに、この中空ポリマー粒子が、セラミック組成物中に分散混合された混合物からなる賦形物を焼成して多孔質セラミックフィルタを得るようにした。

明細書

中空ポリマー粒子、中空ポリマー粒子の製造方法、多孔質セラミック
フィルタおよび多孔質セラミックフィルタの製造方法

技術分野

- 5 本発明は、特に、多孔質セラミックフィルタを製造する目的で、セラミック組成物に造孔剤として添加される中空ポリマー粒子、該中空ポリマー粒子の製造方法、中空ポリマー粒子を用いて得られる多孔質セラミックフィルタおよび多孔質セラミックフィルタの製造方法に関し、さらに、エンジン、燃焼炉、焼却炉等から排出される排気ガスを浄化处理する為、排気系に組み込まれるフィルタを作製するディーゼルパティキュレートフィルタ用材料及びその製造方法に関する。
- 10

従来の技術

- 近年、多孔質のセラミックフィルタとして、コーージェライトからなるハニカム構造体の隔壁を多孔質構造と為して、そのような隔壁を通過せしめることにより、ガス等の流体に対してフィルタ機能を持たせた多孔質ハニカムフィルタが種々提案され、例えばディーゼル車から排出される排ガスの微粒子捕集用フィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ）として実用されている。
- 15

- このような多孔質ハニカムフィルタにおいては、多孔質の平均細孔径（以下細孔径と呼ぶ）および気孔率がフィルタの性能を決定する非常に重要な因子であり、特にディーゼルパティキュレートフィルタの如き多孔質セラミックフィルタにあつては、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、細孔径が大きく、気孔率の大きいフィルタが望まれている。
- 20

- 25 従来、細孔径の制御は、フィルタの原料となるセラミック組成物中の骨材粒子径を適宜選択することにより行われてきたが、骨材粒子に制限があるため原料コストや生産性の面で問題がある。

そこで、骨材粒子の種類に影響されずに、細孔径の制御する方法としてはセラミック組成物に有機高分子を添加する方法などが提案されてい

る（特開 2000-288325 号公報）。

一方、気孔率を向上させるためにはグラファイト等の造孔剤をセラミック組成物中に添加する方法が一般的である。

5 しかしながら、気孔率をさらに向上させようとして、造孔剤を多量に使用すると、焼成時間が延長して工数増となると共に、造孔剤の燃焼熱の増加によりフィルタに歪みがかかり、フィルタにクラックが生じるという問題を生ずる。

すなわち、セラミックフィルタにおいては低熱膨張化、耐熱衝撃性の向上が重要である。

10 そこで、燃焼熱を押さえるために、筆者らは造孔剤として中空のポリマー粒子を使用することに着想したが、既存の中空ポリマー粒子では造孔剤としては小さすぎる、また発泡による中空ポリマー粒子では粒子強度が不足してセラミック組成物を混合するとき、あるいは成形するとき、機械的剪断力により粒子が破壊されるという問題を生じ、造孔剤として機能するために適切な粒径および強度を有する中空ポリマー粒子は
15 存在しなかった。

すなわち、中空ポリマー粒子の製造方法は、例えば特公昭 36-9168 号公報および同 37-14327 号公報に開示されているように、水に不溶の非重合性有機溶剤の存在下において懸濁重合または乳化重合
20 を実施することにより、該溶剤を内孔中に含有するポリマー粒子を得る方法が古くから知られている。

しかしこのような方法においては所望する溶剤を内包する粒子が満足に得られなかったり、粒子径や中空部（内孔）径の分布が非常に大きくなるなどの欠点があり、これらの内包物を除去しても満足する中空ポリ
25 マー粒子は得られなかった。

一方、これを改良する手段として、特公平 5-40770 号公報には、親水性モノマー、架橋性モノマーおよび油性物質が共存する分散液を懸濁重合または乳化重合を実施することにより、該油性物質を内孔中に含有するポリマー粒子を得た後、油性物質を除去して中空ポリマー粒子を

得る方法が開示されている。

しかし、この方法においては、重合分散剤の量を調節し、造孔剤として適当な平均粒径が $15\ \mu\text{m}$ 以上の中空ポリマー粒子を得ようとしても、粒子の凝集を招き、所望する粒子を得ることは困難であった。

- 5 また、特開平 9-19635 に開示されているような、ブタンやペンタンといった揮発性物質を封入したマイクロカプセルを加熱し、揮発性物質をガス化膨張させることにより得られる発泡粒子の場合、シェルポリマー層の厚みが非常に薄いものとなり、強度的に満足するものは得られない。

- 10 さらに、このような有機溶剤を使用しないで中空部を含有する重合体粒子を製造する方法もいくつか知られている。

- すなわち、例えば特開昭 56-32513 号公報には、アルカリ膨潤性のコア部とそれを覆うシェル部とからなる重合体粒子に塩基性物質を作用させて該コア部を膨潤、膨張させることにより乾燥時に中空部が発
15 現する粒子を得る方法が開示され、特開平 2-173101 号公報には、コア部が酢酸ビニル重合体からなるコア/シェル型重合体の該コア部を加水分解する特開昭 56-32513 号公報の方法に類似した方法が開示されている。

- しかし、これらの方法に関しては、コア部を膨張させようとした場合、
20 シェル部にも可塑性が必要であるため、やはり強度的に優れた中空部を有する重合体粒子を得ることが困難であったり、コア部の重合体に吸収されている水は除去され難く、そのため所定の用途に供した時の乾燥性が悪かったりするなどという問題点があった。

- 従って、上記セラミック組成物に造孔剤として使用可能な、一定値以上の強度および適度な粒径を有する中空ポリマー粒子が要望されていた。
25 本発明が解決しようとする課題は以上に述べたように、造孔剤として有効に使用できる一定値以上の強度および適度な粒子径を有する中空ポリマー粒子、その製造方法と、この中空ポリマー粒子を用いて製造される高性能な多孔質セラミックフィルタおよびその製造方法とを提供する

ことにある。

発明の開示

上記課題を解決することを目的として、本発明者らはそれら各種の問題点に関し十分に満足できるような中空ポリマー粒子およびその製造方法について鋭意検討を重ねてきた結果、一定値以上の強度および適度な粒子径を有する中空ポリマー粒子得ることができ、上記中空ポリマー粒子の骨格となるポリマーを製造する工程で、それほど親水性が強くないモノマーを使用すると、中空ポリマー粒子の内部モルホロジーは単一空孔とはならず、複数孔を有するハニカム状を呈すること、造孔剤として該中空ポリマー粒子とセラミック組成物との混合物からなる賦形物を焼成すればより性能が改善された多孔質セラミックフィルタが得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明における請求の範囲第1項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求の範囲第1項の中空ポリマー粒子」と記す）は、平均粒径が $15\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下、 10% 圧縮強度が 1.5MPa 以上で、内部に中空部を有する構成とした。

本発明における請求の範囲第2項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求の範囲第2項の中空ポリマー粒子」と記す）は、多孔質セラミックフィルタ成形用造孔剤に使用可能なように、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、 10% 圧縮強度が 3.0MPa 以上で、内部に中空部を有する構成とした。

本発明における請求の範囲第3項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求の範囲第3項の中空ポリマー粒子」と記す）は、請求の範囲第1項または請求の範囲第2項の中空ポリマー粒子において、粒子内部に複数の中空部が設けられているようにした。

本発明における請求の範囲第4項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子（以下、「請求の範囲第4項の中空ポリマー粒子」と記す）は、請求の範囲第3項の中空ポリマー粒子において、中空部径を、粒子外径の 0.5 倍以下となるようにした。

なお、上記中空部径とは、それぞれ中空部の最大径と最少径との平均径、および、上記粒子外径とは、粒子外径の最大径と最少径との平均をあらわす。

5 本発明における請求の範囲第5項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子の製造方法（以下、「請求の範囲第5項の中空ポリマー粒子の製造方法」と記す）は、請求の範囲第1項～請求の範囲第4項のいずれかの中空ポリマー粒子を製造するにあたり、親水性モノマー10重量%以上99.9重量%以下、多官能性モノマー0.1重量%以上30重量%以下、その他のモノマー0重量%以上89.9重量%以下からなる重合用モノマー成分100重量部と、非重合性有機溶剤1重量部以上400重量部以下とが少なくとも混合された重合用モノマー溶液を、コロイド状無機系分散安定剤を含む極性溶媒に懸濁せしめた後、重合用モノマー成分を重合させて、前記非重合性有機溶剤を内包するポリマー粒子を得る工程と、得られたポリマー粒子中の非重合性有機溶剤を除去する工程とを少なくとも含むようにした。

20 本発明における請求の範囲第6項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子の製造方法（以下、「請求の範囲第6項の中空ポリマー粒子の製造方法」と記す）は、請求の範囲第5項の中空ポリマー粒子の製造方法において、コロイド状無機系分散安定剤としてコロイダルシリカおよびリン酸カルシウムのうちの少なくとも一方を用いるようにした。

25 本発明における請求の範囲第7項に記載の発明にかかる中空ポリマー粒子の製造方法（以下、「請求の範囲第7項の中空ポリマー粒子の製造方法」と記す）は、請求の範囲第6項の中空ポリマー粒子の製造方法において、重合用モノマー溶液100重量部に対し、コロイド状無機系分散安定剤を1重量部以上20重量部以下の割合で使用するようにした。

本発明における請求の範囲第8項に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求の範囲第8項のフィルタ」と記す）は、少なくとも請求の範囲第1項～請求の範囲第4項のいずれかに記載の中空ポリマー粒子が、セラミック組成物中に分散混合された混合物からなる賦

形物が、焼成されて得られる構成とした。

本発明における請求の範囲第 9 項に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求の範囲第 9 項のフィルタ」と記す）は、セラミック組成物としてコーゼライトまたは焼成によりコーゼライトに
5 変わりうる組成物を用いるようにした。

本発明における請求の範囲第 10 項に記載の発明にかかる多孔質セラミックフィルタ（以下、「請求の範囲第 10 項のフィルタの製造方法」と記す）は、少なくとも請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 4 項のいずれかに記載の中空ポリマー粒子と、セラミック組成物と、有機バインダーと
10 を乾式で混合し、その後、成形助剤を加えて混合混練する混練工程と、混練工程で得られたセラミック組成物を押出し成形し、所定の形状に賦形する賦形工程と、賦形工程で得られた賦形物を脱脂工程を踏んだ後、焼成する焼成工程を備えている構成とした。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

15 本発明の中空ポリマー粒子は、請求の範囲第 1 項の中空ポリマー粒子のように、平均粒径が 15 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下、 10% 圧縮強度が $1.5\ \text{MPa}$ 以上に限定されるが、その理由は、平均粒径が $15\ \mu\text{m}$ より小さいと、造孔剤として用いた場合得られる多孔質セラミック成形体は、その細孔径が小さくなり、フィルタとして用いたとき、圧力損失が増大
20 して捕集時間が短くなる。一方、平均粒径が $500\ \mu\text{m}$ より大きいと、造孔剤として用いた場合、得られる多孔質セラミック成形体は、細孔径が大きくなり過ぎて、フィルタとして用いたとき圧力損失は減少するが捕集効率は低下する。

一方、 10% 圧縮強度が $1.5\ \text{MPa}$ 未満である場合、セラミック組成物と混合し、所定の成形体に賦形する段階で、機械的剪断力により中
25 空ポリマー粒子が破壊する恐れがある。

本発明の中空ポリマー粒子をディーゼルパーティキュレートフィルタ等の多孔質セラミックフィルタの造孔剤に用いる場合、請求の範囲第 2 項の中空ポリマー粒子のように平均粒径を $20\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下、

10 %圧縮強度を3.0 MPa以上とすることがさらに好ましい。

また、本発明に中空ポリマー粒子は、請求の範囲第3項の中空ポリマー粒子のように、内部に中空部を複数個有する内部モルホロジーを呈することが好ましいが、その理由は、上記のような内部モルホロジーを呈
5 することによって中空部と中空部とを粒子内部で仕切る隔壁がピラーの働きをして圧縮強度が向上するためである。

本発明の中空ポリマー粒子は、請求の範囲第10項のフィルタの製造方法を用いて請求の範囲第8項および請求の範囲第9項のようなフィルタを製造する際の造孔剤として主に用いられるが、吸湿板、吸音板等の
10 他の多孔質セラミック成形体の製造時の造孔剤としても用いるなど、他の用途にも用いることができる。

本発明の中空ポリマー粒子を製造する方法としては、特に限定されないが、請求の範囲第5項の中空ポリマー粒子の製造方法が有効である。

すなわち、上記重合過程においては、本来重合方法を特に限定しない
15 が、粒子径の制御が容易で、有効な中空部を内包する粒子を形成しやすいことから請求の範囲第5項の中空ポリマー粒子の製造方法のように懸濁重合法を用いるのが好ましい。

請求の範囲第5項の中空ポリマー粒子の製造方法において、重合用モノマー成分を構成する親水性モノマーは、有機溶剤に比べて極性溶媒に
20 対する親和性が高いため、重合用モノマー溶液の懸濁油滴中において油滴界面に局在すると考えられ、結果的に重合により粒子の外壁面を形成するものである。

従って、親水性モノマーとしては、特に限定されないが、水に対する溶解度が1重量%以上であることが好ましく、例えば、メチル（メタ）
25 アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、ジメチルアミノメチルメタクリレート等が挙げられ、より好まし

くは、メチルメタクリレート、(メタ) アクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。これらは単独あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

- 5 親水性モノマーは、少なすぎると粒子外壁面の形成が十分にできず、粒子の空隙率が低下するため、重合用モノマー成分中において10重量%以上99.9重量%以下の割合で使用されるのが好ましく、より好ましくは30重量%以上99.9重量%以下である。

- 上記重合用モノマー成分を構成する多官能性モノマーは、粒子の耐圧縮強度を改善する目的で添加され、特に種類は限定されないが、例えば、
10 以下に示すようなジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ジアリル化合物、トリアリル化合物、ビニル化合物が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

- ジ(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチ
15 レングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- トリ(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパント
20 リ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- ジアリル化合物もしくはトリアリル化合物としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリル
25 フマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。

ジビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、ブタジエンが挙げられる。

多官能性モノマーの使用量は、少なすぎると粒子の耐圧縮強度が十分

でなく、多すぎると重合中に粒子凝集が発生するため、重合用モノマー成分中において0.1重量%以上30重量%以下の割合で使用されるのが好ましく、より好ましくは0.3重量%以上5重量%以下である。

上記重合用モノマー成分を構成するその他のモノマーは、機械的強度、
5 耐薬品性及び成形性を改善する目的で添加され、特に種類は限定されないが、例えば、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、クミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、
10 パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー、エチレン、プロピレン、ブタジエン等が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせ用いる
15 ことができる。

上記モノマーの使用量は多すぎると重合用モノマー成分の親水性を低下させ、粒子外壁が形成されるのを阻害するため、重合用モノマー成分中において0以上89.9重量%以下の割合で使用されるのが好ましく、より好ましくは0以上69.9重量%以下である。

20 上記非重合性有機溶剤は、重合用モノマー溶液の懸濁油滴中において油滴中心部に局在すること、および、水に対する溶解度が0.2重量%以下の疎水性を示すことが好ましく、特に種類は限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等が挙げられ、揮発性の高いブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘ
25 キサンがより好ましい。

非重合性有機溶剤の添加量は、少なすぎると粒子の空隙率が低くなり、多すぎると空隙率が大きくなりすぎて粒子の強度が低下するため、重合用モノマー成分100重量部に対して1重量部以上400重量部以下の割合で添加されることが好ましく、さらに好ましくは10重量部以上2

00重量部以下である。

また、本発明の中空ポリマー粒子の製造方法においては、上記モノマー溶液を極性溶媒中で懸濁重合する際に、コロイド状無機系分散安定剤を添加することが特徴である。

- 5 コロイド状無機系分散安定剤は、非極性の有機溶剤を含み非常に凝集しやすい15 μ m以上500 μ m以下の重合用モノマー溶液の油滴を、重合中安定して分散させておくのに有効であり、この効果は、ポリビニルアルコール、セルロースといった高分子分散剤や、有機系界面活性剤単独では得られなかった。
- 10 上記コロイド状無機系分散安定剤としては、例えば、コロイダルシリカ、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、蔞酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム等が挙げられ、これらは単独または2種類以上を組み合わせ用いることができるが、請求の範囲第6項の中空ポリマーの製造方法のように、コロイダルシリカおよびリン酸カルシウムが好適に用いられる。
- 15

- コロイド状無機系分散安定剤の使用量は、多すぎても少なすぎても重合用モノマー溶液の油滴の安定性が十分でなく、重合中に粒子凝集が発生するため、重合用モノマー溶液100重量部に対して0.1重量部以上20重量部以下の割合で使用されるのが好ましく、より好ましくは0.5重量部以上10重量部以下である。
- 20

- 上記コロイド状無機系分散安定剤には、補助安定剤として、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、尿素とホルムアルデヒドの縮合生成物、ポリビニルアルコール、セルロース等を使用することができる。
- 25

上記コロイド状無機系分散安定剤を含有する極性溶媒については、重合時に使用するコロイド状無機系分散安定剤の種類によってpHを適宜調整することが好ましい。例えば、コロイダルシリカなどを用いる場合

は酸性環境に調整すること、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウムなどを用いる場合はアルカリ性環境に調整することが好ましい。

上記懸濁重合に用いられる極性溶媒は、上記重合用モノマー溶液と非相溶である必要があり、特に種類は限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、扱いが容易なことから水を使用することが好ましい。

上記懸濁重合に用いられる重合開始剤は、上記重合用モノマー溶液と相溶する油溶性のフリーラジカルを発生する化合物、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジブチルパーオキシジカーボネート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート等の有機系過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、レドックス開始剤等が挙げられる。

上記懸濁重合においては、重合用モノマー溶液の油滴以外の場所で重合が生じることによる新粒子の発生を抑制するために、極性溶媒に無機塩や水溶性重合禁止剤が添加されても良い。無機塩は極性溶媒中に溶解して、極性溶媒に対する重合用モノマー成分の溶解度を低下させ、極性溶媒での重合を抑制する働きがあり、例えば、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

また、水溶性重合禁止剤はやはり極性溶媒での重合を抑制する目的で添加され、例えば、亜硫酸ナトリウム、塩化銅、塩化鉄、塩化チタン、ヒドロキノンなどが挙げられる。

本発明の中空ポリマー粒子の製造方法の好ましい例としては、水溶性重合開始剤を用いる場合には、攪拌機、温度計などを備えた容器に極性溶媒として例えば水、コロイド状無機系分散安定剤および必要に応じて補助安定剤、pH調整剤、水溶性重合禁止剤などを添加し、重合用モノマー成分または非重合性有機溶剤、あるいはそれらの混合した重合用モノマー溶液に開始剤を予め溶解しておき、これらを初期仕込物に添加し、開始剤が実質的に作用しない温度において所定時間攪拌した後、開始剤が作用する温度以上に昇温するか還元剤を添加し、所定時間攪拌を続け

- て重合を完結させるという方法をとることができる。重合用モノマー成分および非重合性有機溶剤はそのまま初期仕込物に添加しても良いが、予め分散媒中に微分散したものを添加することが好ましい。あるいはそのまま初期仕込物に添加し、機械的攪拌力の作用により系内で微分散することが好ましい。
- 5

重合用モノマー成分および非重合性有機溶剤を予め分散媒中に微分散する方法の例としては、ホモミキサー、バイオミキサーなどの機械的分散機あるいは超音波ホモジナイザーなどを用いる方法がある。

- 重合の結果得られる中空ポリマー粒子の粒子径は分散媒中に微分散された重合用モノマー溶液の油滴径に依存するため、分散安定剤の種類や量、あるいは機械的分散機の攪拌力により容易にコントロールできる。
- 10

本発明の方法における反応系の温度設定は、用いる重合用モノマー成分の組成や分子量、開始剤の種類および量などによって異なるが、通常は30℃以上100℃以下の範囲で行なわれる。

- 重合を実施する際あるいは実施した後に各種の添加剤を用いることはなんら差し支えない。このような添加剤としては、pH調整剤、老化防止剤、酸化防止剤、防腐剤などが挙げられる。
- 15

また、重合が実質的に完結した状態においては、ポリマー粒子の中空部(内孔)には用いた非重合性有機溶剤が内包された状態で残存している。

- この内包された溶剤は必要に応じて、得られたポリマー粒子の分散液にスチームあるいは窒素や空気などの気体を吹き込むという方法、系を減圧条件下におく方法などにより除去することができる。さらに本発明の製造方法により得られた中空ポリマー粒子は乾燥させ、粉体として用途に供することもできる。
- 20

- 本発明の多孔質セラミックフィルタは、請求の範囲第8項のように、上記本発明の中空ポリマー粒子が少なくとも混合されたセラミック組成物が、中空ポリマー粒子を焼失させるように焼成されることにより得られるが、セラミック組成物としては、請求の範囲第9項に記載されているように、コージェライトまたは焼成によりコージェライトに変わる組
- 25

成物を用いることが好ましい。

- 焼成によりコージェライトに変わる組成物は、本来コージェライトが天然の鉱物で熱膨張率が小さく耐熱衝撃性に優れていることから、研究が進められ、工業的に合成が行なえる組成が明らかにされている。すな
- 5 わち、一般に SiO_2 が 42 重量%以上 56 重量%以下、 Al_2O_3 が 30 重量%以上 45 重量%以下、 MgO が 12 重量%以上 16 重量%以下の配合組成のものを意味する。焼成によりコージェライトに変わる組成物の調製に際し、そのセラミック原料は特に限定されないが、例えば、タルクや焼タルクなどのタルク粉末成分、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末、
- 10 カオリン、仮焼カオリン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等を配合して調製することができる。なお、組成物にはコージェライトが含まれていてもよい。

- 本発明の多孔質セラミックフィルタを製造するに際し、上記コージェライトまたは焼成によりコージェライトに変わる組成物と、中空ポリマー粒子と、有機バインダーとの混合物中、中空ポリマー粒子の添加量は、
- 15 少なすぎると造孔効果が小さく、多すぎると焼成後のセラミック成形体の強度が低下する。しかし、セラミック成形体がハニカム構造となる場合は中空ポリマー粒子の添加量が多くても強度が高くなることがあるので、中空ポリマー粒子の添加量は特に限定されない。

- 20 本発明の多孔質セラミックフィルタを製造するに際し、上記コージェライトまたは焼成によりコージェライトに変わる組成物と、中空ポリマー粒子と、有機バインダーとの混合物中、有機バインダーの添加量は、混合物中 1 重量%以上 10 重量%以下、好ましくは 3 重量%以上 7 重量%以下の割合が好ましい。少なすぎるとバインダーとしての粘結機能が十分
- 25 発揮されず、また多すぎると焼成後のセラミック成形体の強度が低下する恐れが十分ある。

有機バインダーとしては、メチルセルロースが代表的なものとして挙げられる。また、成形助剤としては、水やグリセリン等が挙げられ、これらが単独であるいは二種以上混合して用いられる。

請求の範囲第 10 項のフィルタの製造方法は、特に限定はされないが、まず第 1 に上記コージェライトまたは焼成によりコージェライトに変わる組成物、有機バインダー、中空粒子を乾式で混合し、その混合物に適当な比で混合した水とグリセリンの混合物を加え更に混合を行い、混練工程を踏む。混合物の賦形方法としては、特に限定されないが、例えば、上記混練後混合物を押出し成形を行い、出口ダイスをハニカム形状にし、この連続賦形物を賦形物寸法に切断する方法、プレス成形法で賦形する方法等が挙げられる。

上記のようにして賦形された賦形物は、通常、乾燥されたのち、焼成される。また、乾燥後脱脂工程（仮焼き工程）を経て焼成工程を行うようにしてもよい。焼成温度は、セラミック組成物の組成によっても異なるが、セラミック組成物として、コージェライトまたは焼成によりコージェライトに変わりうる組成物を用いる場合は、1380℃以上1440℃以下が好ましい。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について説明するが、下記の例に限定されるものではない。

（実施例 1～4）

表 1 に示した配合組成に基づいて、下記の手順で中空ポリマー粒子を得た。重合用モノマー成分（親水性モノマー、他のモノマー、多官能性モノマー）、有機溶剤、開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル（表 1 では「AIBN」と記す）を混合・攪拌し、重合用モノマー溶液を調製した。ついで極性溶媒としてのイオン交換水（全使用量の 50 重量%）およびコロイド状無機系分散安定剤としてのコロイダルシリカまたはリン酸カルシウムを添加、ホモジナイザーにて拌し、懸濁液を調製した。一方、攪拌機、ジャケット、還流冷却器、および温度計を備えた 20 リットルの重合器に、残りのイオン交換水、重合抑制用の無機塩としての塩化ナトリウム、水溶性重合禁止剤としての亜硫酸ナトリウム、pH 調整剤としての塩酸または水酸化ナトリウムを入れて、攪拌を開始した。

重合器内を減圧して容器内の脱酸素をおこなった後、窒素により圧力を大気圧まで戻して、内部を窒素雰囲気とした後、上記懸濁液を重合槽に一括投入したのち、重合槽を80℃まで昇温して重合を開始した。5時間で重合を終了し、その後1時間の熟成期間をおいた後、重合槽を室温まで冷却した。スラリーを脱水し、その後真空乾燥により有機増剤を除去し中空ポリマー粒子を得た。

(比較例1)

分散剤として無機系分散安定剤の代わりにポリビニルアルコール(クラレ社製「クラレポバールL-8」)を表1に示す配合組成で用いた以外は実施例1と同様に中空ポリマー粒子を製造しようとしたところ、表1に示すように、重合中に粒子の凝集が見られ、粉体として中空ポリマー粒子を取り出すことが不可能であった。

(比較例2)

表1に示すように、重合用モノマー成分10重量部に対し、非重合性有機溶剤を90重量部添加した以外は実施例1と同様にポリマー粒子を製造した。なお、この系においては重合中に有機溶剤の分離が見られた。

(比較例3)

表1に示すように、非重合性有機溶剤を添加しないとともに、重合用モノマー成分の配合割合を変えた以外は実施例1と同様にポリマー粒子を製造した。

上記実施例1～4で得られた中空ポリマー粒子および比較例2、3で得られたポリマー粒子についてそれぞれ粒子内部モルホロジー、平均粒径、空隙率、10%圧縮強度を調べその結果を併せて表1に示した。

なお、平均粒径、内部モルホロジー、(中空部径/粒子外径)比、空隙率、10%圧縮強度は、以下のようにして評価した。

[平均粒径]

堀場製作所社製レーザー回折粒度分布計LA-910にて体積平均粒径を測定した。粉末の任意の場所から3カ所サンプリングし、その平均値を用いた。

〔内部モルホロジー観察〕

粒子の赤道断面を薄膜にカットし、透過型電子顕微鏡にて内部モルホロジーを観察した。

〔(中空部径／粒子外径) 比〕

- 5 任意に選んだ 10 個の粒子について粒子の赤道断面を薄膜にカットし、透過型電子顕微鏡にて観察し、各粒子の最大中空部の最長径と最短径との平均値を最大中空部径とし、この最大中空部径の平均値を求め、この平均値を上記方法でも計測した平均粒径で除して求めた。

〔空隙率〕

- 10 アムコ社製ポロシメーター 2000 にて測定した。封入水銀圧力は 2000 kg/cm² であった。任意の場所から 0.5 g サンプリングしたサンプルを評価に用いた。

〔10% 圧縮強度〕

- 15 島津製作所社製微小圧縮試験機 MCTM-500 にて、粒子の 10% 圧縮強度を測定した。

- 表 1 から本発明の製造方法によれば、内部に多くの中空部を備えている強度的に優れ、大粒径の空隙率も高い中空ポリマー粒子が得られることがわかる。また、比較例 2 のように、非重合性有機溶剤の添加量が多すぎると得られるポリマー粒子は、内部に中空部のない空隙率の低いものになってしまうことがわかる。
- 20

(実施例 5 ～ 8)

- 焼成によりコージェライトに変わりうる組成物（丸ス釉薬社製 SS-400 : SiO₂49.0±2.0、Al₂O₃35.0±2.0、MgO13.0±1.0）と有機バインダー（信越化学工業社製メチルセルロース：メトロース 65SH-4000）と実施例 1 ～ 4 で得られた造孔剤としての中空ポリマー粒子を表 2 の組成割合でミキサー（宮崎鉄工製：MHS-100）で 5 分乾式で混合し、その後、ミキサーを攪拌しながら表 2 の割合で適当に混合した成形助剤としての水とグリセリンを所定量加えて 10 分間攪拌を行った。その混合物を混練機（宮崎鉄工社製：MP-30-1）で混練をし杯土を作製した。但し、
- 25

杯土作製に際し、混練状態が不十分であると杯土表面がぱさぱさと割れる為、何回も混練を繰り返し表面状態を見て十分混練で着ているのかを確認した。次いで、それぞれのバッチの坏土を、真空押出し成形機（宮崎鉄工社製：FM-30-1）において成形し、出口ダイスを円柱状のものとして杯土サンプルを採取し、杯土の硬さの目安としての針入度、杯土の重量を測定することで密度（気孔率）を算出した。この杯土を用いた評価は十分焼成後のセラミックス成形体の特性を表しているものである。また、上記したラボ機のほかに大型のミキサー、混練機、真空成形機を用いて、リップ厚：430 μ m、セル数：16個/cm²を有する直径：118 mm、高さ：152 mm の円筒形ハニカム構造の多孔質セラミックフィルタを得た。そして、それぞれのバッチによるハニカム構造体を乾燥した後、昇温速度40℃/h、最高温度1410℃、保持時間6時間にて焼成して多孔質セラミックフィルタを得た。

（比較例4）

- 15 表2に示すように中空ポリマー粒子に代えて、比較例3で得た中実のポリマー粒子を使用した以外は実施例5～8と同様にして、杯土サンプル及び多孔質セラミックフィルタを得た。

（比較例5）

- 20 造孔剤として、発泡粒子（松本油脂社製「F-50」）を170℃にて1分間加熱し、発泡させた粒子を使用した以外は実施例5～8と同様にして、杯土サンプル及び多孔質セラミックフィルタを得た。

〔針入度〕

- 25 実施例5～8および比較例4、5で得られた杯土サンプルを用いて針入度測定（日本油試験機工業社製：AN-201 針入度試験機）を行った。荷重200gにし、針が5秒間どれだけサンプル杯土に侵入するかで判断した。この測定は杯度の硬さを測定するものであり、焼成後のセラミックスの特性と十分対応するものである。

〔密度〕

実施例5～8および比較例4、5で得られた杯土サンプルを一定体積

になるように裁断し、そのサンプル片を用いて各々重量測定を行った(重量法)。その後、体積で除して密度を算出した。本実験では組成物を構成するものの各重量を同じにして行っている為、単位体積辺りの密度が小さいほど空隙率が大きく造孔効果があると判断した。

5 〔フィルタ熱膨張係数〕

セイコーインスツルメンツ社製TMA100を用いて、高さ方向(A軸)、および円筒直径方向(B軸)の熱膨張係数を測定した。測定温度は40℃～800℃、昇温速度40℃/hとした。

- 10 表2から本発明の製造方法で得られた中空ポリマー粒子を造孔剤として用いて多孔質セラミックフィルタを製造するようにすれば、中実粒子や発泡粒子を用いた場合に比べ、熱膨張係数が小さく歪みの少ない耐熱衝撃性に優れ、気孔率の高い多孔質セラミックフィルタを得られることがわかる。

産業上の利用分野

- 15 以上のように、本発明の中空ポリマー粒子は、粒子径が15以上500μm以下で、10%圧縮強度が1.5MPa以上であるので、多孔質セラミックフィルタ等のセラミック多孔体を製造する際の造孔剤として用いれば、気孔率が高く、耐熱衝撃性の高い多孔質セラミックフィルタとして好適なセラミック多孔体を得ることができる。

- 20 そして、請求の範囲第2項の中空ポリマー粒子のようにすれば、特にディーゼルパティキュレートフィルタの製造時の造孔剤として好適に使用できる。

- 25 請求の範囲第3項の中空ポリマー粒子のようにすれば、粒子内の中空部と中空部との間の隔壁がピラーとして働きより圧縮強度が高くなる。さらに、請求の範囲第4項の中空ポリマー粒子のようにすれば、中空部周囲のポリマーの厚みを十分な圧縮強度確保できる厚みにすることができる。すなわち、安定した圧縮強度の中空ポリマー粒子を歩留りよく得ることができる。

本発明の中空ポリマー粒子の製造方法は、上記本発明の中空ポリマー

粒子を効率よく得ることができる。すなわち、粒径および中空部の大きさを任意にコントロールできる。

本発明の多孔質セラミックフィルタの製造方法は、セラミック組成物と造孔剤として本発明の中空ポリマー粒子との混合物からなる賦形物を焼成するようにしたので、得られる多孔質セラミックフィルタは、気孔率の向上と低熱膨張化、耐熱衝撃性の向上がなされ、フィルタ高捕集効率を維持しつつ、圧力損失の上昇を抑制し、捕集時間の効果的な延長が可能なフィルタとなる。すなわち、従来の造孔剤である有機粒子を同重量の中空ポリマー粒子に置き換えることによって、造孔剤が占める体積は増大し、気孔率の向上を図ることができる。また、同体積の中空ポリマー粒子で置き換えた場合、焼成時における粒子の燃焼熱は減少し、セラミック成形品にかかる歪みが小さくなるため、低熱膨張化が図られ耐熱衝撃性は向上する。また、焼成時間を短縮できるので焼成にかかる燃料費の削減および生産性が向上し、結果としてフィルタの製造コストを削減できる。

表 1

重合組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
親水性モノマー 他のモノマー	MMA (重量部)	49	25	49	59.1	49	7	70
	HEMA (重量部)		14.2					
	IBM (重量部)	20.3	10	15.3		20.3	2.7	29
	TMP (重量部)		0.8		0.9			
	DPE (重量部)	0.7		5.7		0.7	0.3	1
	ペンタン (重量部)	30	30	30	40	30	90	
	ヘキサノール (重量部)		20					
	AIBN (重量部)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	コイタリルカ*1 (重量部)	30		30	40		30	30
	リン酸Ca*1 (重量部)		30					
分散剤	PVA*2 (重量部)					167		
	PVP (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.4		0.3	0.3
	NaCl (重量部)	20	20	20	20	20	20	20
	NaNO ₂ (重量部)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	塩酸*3 (重量部)	0.2		0.2	0.2		0.2	0.2
添加剤	NaOH (重量部)		0.1					
	イオン交換水 (重量部)	209	209	209	201	71	209	209
評価	平均粒径 (μ m)	52.1	144	65.3	32.9	重合中に 凝集		
	粒子内部モルホロジー (中空部径/粒子外径)	多孔	多孔	多孔	多孔			
	空隙率	0.04	0.24	0.04	0.09			
	10%圧縮強度 (MPa)	32.2	48.7	29.6	43.5			

MMA メチルメタクリレート
 HEMA 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
 IBM イソブチルメタクリレート
 TMP トリメチロールプロパントリアクリレート
 DPE ジペンタエリスリトールヘキサクリレート
 PVA ポリビニルアルコール
 PVP ポリビニルピロリドン

* 1: 20重量%水溶液

* 2: 3重量%水溶液

* 3: 35重量%水溶液

表 2

組成	コーゼライト	種類	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4	比較例5
		種類	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400	SS-400
		重量(g)	405.42	405.42	405.42	405.42	405.42	405.42
	造孔材	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3	発泡粒子
		重量(g)	60.81	60.81	60.81	60.81	60.81	60.81
	有機バインダー	種類	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000	65SH-4000
		重量(g)	20.28	20.28	20.28	20.28	20.28	20.28
	水	重量(g)	101.34	101.34	101.34	101.34	101.34	101.34
	グリセリン	重量(g)	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15	12.15
物性	針入度	mm	15.6	15.3	15	15.2	11.8	14
	密度	g/cm ³	1.76	1.76	1.76	1.8	2.0	1.92
	フィルタ熱膨張係数(A軸/B軸)	($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	0.62/1.12	0.50/0.92	0.61/1.15	0.55/1.03	0.76/1.30	0.64/1.07

請求の範囲

1. 平均粒径が $15\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下、 10% 圧縮強度が $1.5\ \text{MPa}$ 以上で、内部に中空部を有する中空ポリマー粒子。
2. 平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下、 10% 圧縮強度が $3.0\ \text{MPa}$ 以上で、多孔質セラミックフィルタ成形用造孔剤に用いられる内部に中空部を有する中空ポリマー粒子。
3. 粒子内部に複数の中空部を有する請求の範囲第1項または請求の範囲第2項に記載の中空ポリマー粒子。
4. 中空部径が、粒子外径の 0.5 倍以下である請求の範囲第3項に記載の中空ポリマー粒子。
5. 親水性モノマー 10 重量%以上 99.9 重量%以下、多官能性モノマー 0.1 重量%以上 30 重量%以下、その他のモノマー 0 重量%以上 89.9 重量%以下からなる重合用モノマー成分 100 重量部と、非重合性有機溶剤 1 重量部以上 400 重量部以下とが少なくとも混合された重合用モノマー溶液を、コロイド状無機系分散安定剤を含む極性溶媒に懸濁せしめた後、重合用モノマー成分を重合させて、前記非重合性有機溶剤を内包するポリマー粒子を得る工程と、得られたポリマー粒子中の非重合性有機溶剤を除去する工程とを少なくとも含む請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の中空ポリマー粒子の製造方法。
6. コロイド状無機系分散安定剤がコロイダルシリカおよびリン酸カルシウムのうちの少なくとも一方である請求の範囲第5項に記載の中空ポリマー粒子の製造方法。
7. 重合用モノマー溶液 100 重量部に対し、コロイド状無機系分散安定剤を 1 重量部以上 20 重量部以下の割合で使用する請求の範囲第5項または請求の範囲第6項に記載の中空ポリマーの製造方法。
8. 少なくとも請求の範囲第1項～請求の範囲第4項のいずれかに記載の中空ポリマー粒子が、セラミック組成物中に分散混合された混合物からなる賦形物が、焼成されてなる多孔質セラミックフィルタ。
9. セラミック組成物がコージェライトまたは焼成によりコージェライ

トに変わりうる組成物である請求の範囲第 8 項に記載の多孔質セラミックフィルタ。

10. 少なくとも請求の範囲第 1 項～請求の範囲第 4 項のいずれかに記載の中空ポリマー粒子と、セラミック組成物と、有機バインダーとを乾式で混合し、その後、成形助剤を加えて混合混練する混練工程と、混練工程で得られたセラミック組成物を真空押出し成形し、フィルタ形状に賦形する賦形工程と、賦形工程でえられた賦形物を脱脂工程を踏んだ後、焼成する焼成工程を備えている多孔質セラミックフィルタの製造方法。
- 5